

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСНЫХ КАПИЛЛЯРНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ С УЧЕТОМ РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

© 2013 А. А. Сокуров, С. Ш. Рехвиашвили

*Научно-исследовательский институт прикладной математики и автоматизации Кабардино-Балкарского научного центра РАН, 360000 Нальчик, Россия*

Поступила в редакцию 19.02.2013 г.

**Аннотация.** В работе проводится моделирование капиллярных явлений второго рода — образования равновесных поверхностей капель, пузырьков и менисков с учетом размерной зависимости поверхностного натяжения. Считается, что поверхностное натяжение является функцией двух главных радиусов кривизны поверхности. Найдены зависимости равновесного объема основной фазы (капель, пузырьков, менисков) от параметров, определяющих размерную зависимость поверхностного натяжения. Эти зависимости с удовлетворительной точностью описываются экспоненциальными и степенными функциями. Численное моделирование показывает, что при уменьшении размеров основной фазы в гравитационном поле ее форма становится близкой к сферической форме.

**Ключевые слова:** математическое моделирование капиллярных явлений; размерная зависимость поверхностного натяжения; равновесные капиллярные поверхности.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Под капиллярными явлениями понимается широкий круг физических явлений, обусловленных действием поверхностного натяжения на границе раздела несмешивающихся сред. К ним относятся явления в жидких средах, вызванные искривлением их поверхности, граничащей с другой жидкостью, газом или собственным паром. Искривление поверхности приводит к появлению избыточного давления, которое определяется уравнением Лапласа. Следует отметить, что строгое математическое исследование капиллярных явлений представляет собой достаточно сложную задачу [1].

В последнее время с возникновением нанотехнологий значительное внимание уделяется изучению свойств малых объемов жидкостей, что относится к т.н. капиллярным явлениям второго рода (здесь нами используется известная терминология Л. М. Щербакова). Капиллярные явления второго рода изначально связывались с микрогетерогенными системами, но могут быть отнесены и к движению жидкостей в микро- и нанопорах и капиллярах, а также к равновесным состояниям очень малых объемов жидкости, в частности тонких слоев и пленок. Для капиллярных явлений второго рода характерны зависимости поверхност-

ного натяжения жидкости от радиуса капель и линейное натяжение. Становление и развитие теоретических моделей в данном направлении тесно связано с именами таких известных ученых, как Дж. У. Гиббс, Р. Ч. Толмен, Ф. О. Кениг, Ф. П. Бафф, Т. Л. Хилл, С. Кондо, Б. В. Дерягин, Л. М. Щербаков и др.

Для описания размерной зависимости поверхностного натяжения сферической поверхности важную роль играет дифференциальное уравнение Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа (Gibbs-Tolman-Koenig-Buff) [2]. Интегрирование этого уравнения в аналитическом виде различными способами осуществлялось в работах [3—7]. В работе [7] методом разделяющей поверхности Гиббса получены формулы для размерной зависимости поверхностного натяжения сферической, параболической, цилиндрической и конической поверхностей, которые характеризовались одним выбранным геометрическим параметром. Было показано, что с уменьшением размера конденсированной фазы поверхностное натяжение уменьшается. Этот вывод подтверждается также расчетами размерной зависимости поверхностной энергии кристаллических фаз в рамках метода, учитывающего межатомный потенциал взаимодействия [8].

В настоящей работе учитывается зависимость поверхностного натяжения от двух главных радиусов кривизны в целях моделирования различных равновесных капиллярных поверхностей (висящая и лежащая капли, поджатый и вытянутый пузырьки, мениски). Выводятся новые системы нелинейных дифференциальных уравнений и проводится их численное решение методом Рунге-Кутты четвертого порядка. На основе численных решений анализируются размерные зависимости равновесных объемов конденсированных термодинамических фаз. Для всех зависимостей строятся аналитические аппроксимации.

## 2. РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Рассмотрим изолированную систему в состоянии термодинамического равновесия, которая состоит из двух объемных фаз с разными плотностями и поверхности раздела между ними. В качестве разделяющей поверхности выступает поверхность натяжения, на которой поверхностное натяжение имеет минимальное значение [2, 3]. Избыточное давление дается формулой Лапласа [9]:

$$p = \kappa \sigma, \quad (1)$$

где  $\kappa = 2H$ ,  $H$  — средняя (эйлерова) кривизна,  $\sigma$  — поверхностное натяжение. Дифференциал избыточного давления:

$$dp = \kappa d\sigma + \sigma d\kappa. \quad (2)$$

Чтобы определить размерную зависимость поверхностного натяжения, воспользуемся уравнением Гиббса, которое запишем в виде:

$$d\sigma = -\delta dp, \quad (3)$$

где  $\delta \geq 0$  — неотрицательный параметр, характеризующий толщину межфазной области. В литературе параметр  $\delta$  часто называется длиной или постоянной Толмена. Типичные численные значения параметра  $\delta$  находятся в интервале от 0.1 до 1 нм. При записи уравнения (3) предполагалось, что дифференциал химического потенциала и гиббсовская адсорбция равны  $d\mu = dp / \Delta n$  и  $\Gamma = \delta \Delta n$ , где  $\Delta n$  — разность объемных концентраций вещества в фазах. Ниже будем считать, что  $\delta$  не зависит от радиусов кривизны поверхности. Такое допущение считается приемлемым, если кривизна поверхности не слишком велика [2]; из анализа размерной зависимости поверхностного

натяжения сферической поверхности можно заключить, что допущение имеет место уже при  $\kappa < 0.1 / \delta$ . Подставляя (2) в (3), приходим к уравнению:

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{\delta}{1 + \delta\kappa} d\kappa. \quad (4)$$

После элементарного интегрирования (4) находим:

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)}}{1 + \delta\kappa}. \quad (6)$$

где  $\sigma^{(\infty)}$  — поверхностное натяжение плоской поверхности при  $\kappa \rightarrow 0$ . Для произвольно искривленной поверхности:  $\kappa = 1/r_1 + 1/r_2$ , где  $r_1$  и  $r_2$  — главные радиусы кривизны поверхности. Таким образом, из (6) окончательно получаем:

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)}}{1 + \delta \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)}. \quad (7)$$

Обратим внимание, что при  $r_1 = r_2$  из (6) и (7) получается известная формула Толмена для сферы [10]; при  $r_1 \gg r_2$  имеем формулу для длинного цилиндра радиусом  $r_2$  [7].

## 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЕРНУТЫХ МЕНИСКОВ

Под свернутыми менисками нами понимаются профили поверхностей лежащей и висящей капель, а также вытянутого и поджатого пузырьков. Начало координат для удобства совместим с вершинами рассматриваемых поверхностей. Равновесный профиль определяется из условия постоянства суммы гидростатического и капиллярного давлений. При этом уравнение Лапласа имеет вид:

$$\sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = p_0 \pm \Delta \rho g z, \quad (8)$$

$$\frac{1}{r_1} = \frac{d\phi}{ds}, \quad \frac{1}{r_2} = \frac{\sin \phi}{x}, \quad \phi \in [0, \pi],$$

где  $p_0 = 2\sigma / r$  — давление в вершине капли (точка с координатами  $x = 0, z = 0$ ),  $r$  — радиус кривизны вершины капли,  $\phi$  — угол наклона касательной в некоторой точке меридиана,  $s$  — длина дуги,  $x$  и  $z$  — координаты, определяющие форму

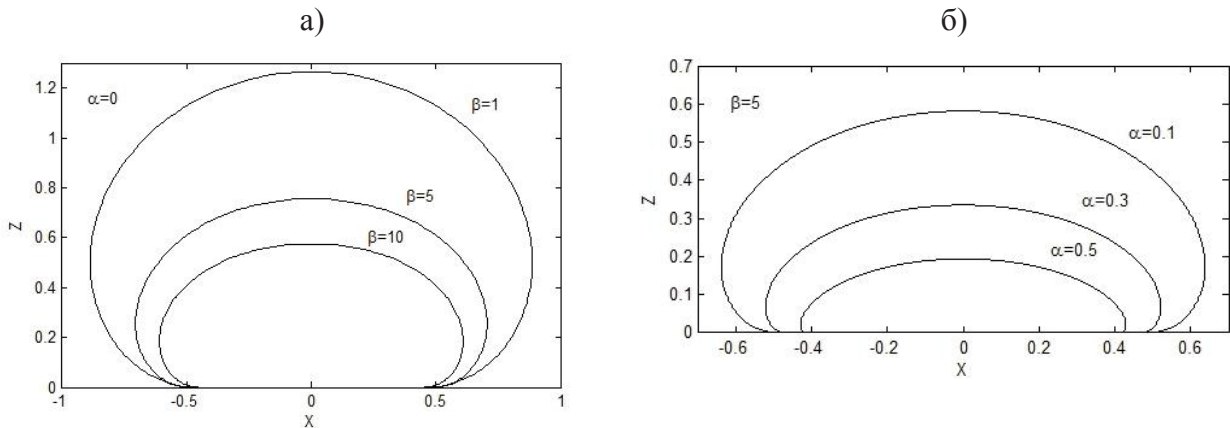


Рис. 1. Профили лежащей капли, построенные при различных значениях параметров

сечения капли,  $\Delta\rho > 0$  — разность плотностей фаз,  $g$  — ускорение свободного падения. Знак «плюс» в уравнении (8) соответствует лежащей капле и поджатоному пузырьку, а знак «минус» — висящей капле и вытянутому пузырьку.

В нашем случае поверхностное натяжение, входящее в уравнение (8), является функцией локальных радиусов кривизны  $r_1$  и  $r_2$ . Подставляя (7) в (8), получим систему нелинейных дифференциальных уравнений:

$$\frac{d\phi}{ds} = \frac{2 \pm \beta z(1 + 2\alpha)}{1 \mp \alpha \beta z(1 + 2\alpha)} - \frac{\sin \phi}{x}, \quad \frac{dx}{ds} = \cos \phi, \quad \frac{dz}{ds} = \sin \phi, \quad (9)$$

$$x(0) = z(0) = \phi(0) = 0, \quad (10)$$

где  $\alpha = \delta/r$  и  $\beta = cr^2$ ,  $c = \Delta\rho g / \sigma^{(\infty)}$  — капиллярная постоянная,  $\alpha, \beta > 0$ . При записи (9) были введены безразмерные (отнесенные к  $r$ ) координаты  $x$  и  $z$ . Полученные уравнения содержат два независимых параметра  $\alpha$  и  $\beta$ , величина которых зависит от конкретных экспериментальных условий. В отсутствие размерного эффекта поверхностного натяжения при  $\alpha \rightarrow 0$  из (9) точно следует известное уравнение Башфорта-Адамса (Bashforth-Adams) [9].

Система уравнений (9) с учетом начальных условий (10) решалась численно методом Рунге-Кутты четвертого порядка с фиксированным шагом. Решения в виде профилей поверхностей представлены на рис. 1, 2. Проверка алгоритма проводилась сопоставлением решения при  $\alpha = 0$  с табличными данными Башфорта-Адамса, которые частично приведены в [9]. Таким способом выявлено, что

совпадение решений обеспечивается на уровне четырех значащих цифр.

В отсутствие внешних полей ограниченный объем жидкости под действием поверхностного натяжения всегда приобретает форму шара, которая соответствует минимуму энергии. В нашей модели этому соответствует уменьшение параметра  $\beta$  при произвольных значениях параметра  $\alpha$ . Следовательно, можно сделать вывод, что форма малых капель почти всегда будет близка к сферической, что согласуется с результатами экспериментов [11].

Из рис. 1 а можно видеть, что с возрастанием параметра  $\beta$  размер капли уменьшается, что обусловлено уменьшением поверхностного натяжения  $\sigma^{(\infty)}$  и/или увеличением плотности капли. В этом случае размерный эффект поверхностного натяжения не учитывается, что отвечает значениям параметров  $\alpha = 0$  и  $\sigma = \sigma^{(\infty)}$ . Но, как следует из нашей модели, при определенных условиях размерный эффект поверхностного натяжения оказывает влияние на равновесную форму капли, что проиллюстрировано на рис. 1 б. С увеличением параметра  $\alpha$  размер лежащей капли уменьшается, что объясняется влиянием поверхностного слоя и уменьшением поверхностного натяжения из-за размерного эффекта.

В отсутствие размерного эффекта поверхностного натяжения увеличение параметра  $\beta$  приводит к заметному снижению размера висящей капли, что показано на рис. 2 а. На первый взгляд, этот вывод может показаться парадоксальным, однако здесь следует иметь в виду, что речь идет о размере, который устанавливается в условиях термодинамического равновесия. Из термодинамики хорошо известно, что при уменьшении поверхностного натяжения объем зародыша конденсированной

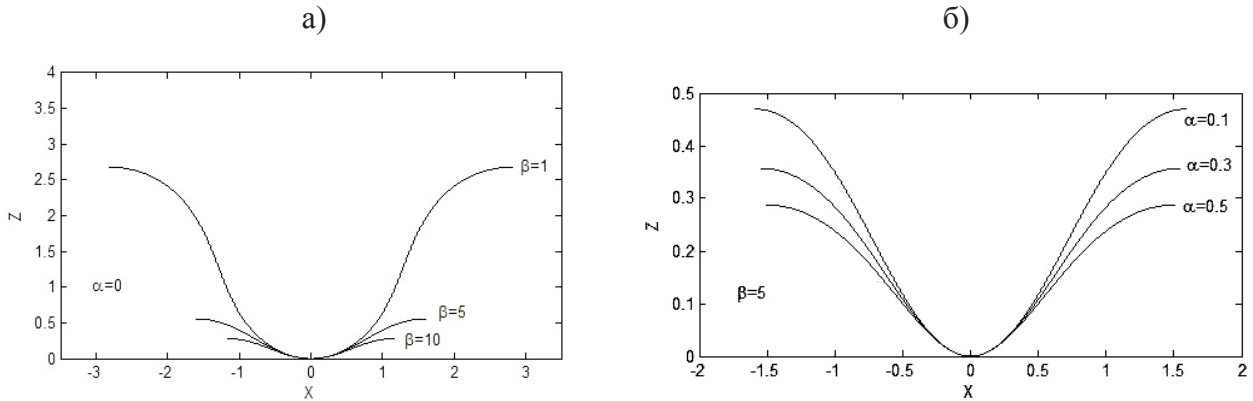


Рис. 2. Профили висящей капли, построенные при различных значениях параметров

фазы уменьшается [12, с.207]. При достаточно больших значениях  $\beta$  увеличение параметра  $\alpha$  приводит к уменьшению размера висящей капли (см. рис. 2 б), что также связано уменьшением поверхностного натяжения.

С учетом найденных безразмерных профилей можно рассчитать равновесный объем капель. В общем случае объем равен:

$$V = \pi r^3 \int_0^{z_0} x^2 dz, \quad (12)$$

где  $z_0$  — безразмерная высота мениска, определяемая как максимальное значение координаты. Вычисления показали, что объемы лежащей и висящей каплей аппроксимируются соответственно следующими эмпирическими формулами:

$$V = \frac{4.73 r^3}{\beta^{0.941} + 1.028} \exp(-2.513 \beta^{0.398} \alpha), \quad (13)$$

$$V = \frac{8.848 \beta^{-2} r^3}{\alpha^{1.145} + 0.179 \beta^{-1.073} + 0.241}. \quad (14)$$

При малых значениях параметра  $\beta \sim 0.1$  погрешность определения объема лежащей капли по формуле (13) не превышает 5%. С увеличением параметра  $\beta$  эта погрешность очень быстро уменьшается. Формула (14) для висящей капли справедлива только при  $\beta > 1$ . При  $\beta < 1$  зависимость равновесного объема  $V$  от параметра  $\alpha$  имеет максимум, который обусловлен влиянием поверхностного слоя толщиной  $\delta$  при малом различии плотностей фаз  $\Delta\rho$  и высоком поверхностном натяжении жидкости  $\sigma^{(\infty)}$ . При  $\alpha \rightarrow 0$  размерный эффект перестает быть важным, но найденные формулы (13) и (14) остаются в силе.

#### 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗВЕРНУТЫХ МЕНИСКОВ

Развернутые мениски образуются при контакте твердой смачивающейся поверхности с протяженной частью основной жидкой фазы. Поверхность развернутых менисков при  $x \rightarrow +\infty$  асимптотически переходит в горизонтальную поверхность. Развернутые мениски не пересекают оси вращения (т.е. не имеют вершины), поэтому для них справедливо уравнение (8) при  $p_0 = 0$ . При этом знак в правой части определяет направление оси  $z$ . Знаки «плюс» и «минус» относятся соответственно к газовому и жидкому менискам. Начало координат  $z = 0$  поместим на уровень горизонтальной поверхности. С учетом сказанного получается следующая система нелинейных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\phi} &= -\frac{x(1+\alpha z)\cos\phi}{xz+(1+\alpha z)\sin\phi}, \\ \frac{dx}{d\phi} &= \frac{x(1+\alpha z)\sin\phi}{xz+(1+\alpha z)\sin\phi}, \end{aligned} \quad (15)$$

$$z(0) = 0, \quad x(0) = x_0, \quad (16)$$

где безразмерные координаты и длина Толмена (здесь она обозначена через  $\alpha$ ) введены посредством умножения на  $\sqrt{c}$ , где  $c$  — капиллярная постоянная.

Для идеального развернутого мениска  $x_0 \rightarrow \infty$  [9]. Однако на практике удобно использовать конечное значение параметра  $x_0$  для определения профиля или объема мениска с заданной числовой точностью. Таким образом, в данной модели профили развернутых менисков зависят от двух параметров  $\alpha$  и  $x_0$ .

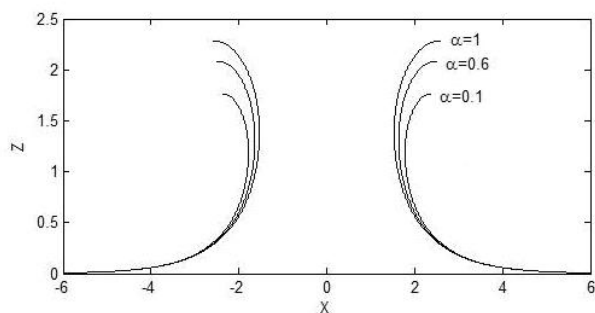


Рис. 3. Профили развернутого мениска, построенные при различных значениях параметра

Как и в вышерассмотренном случае, система уравнений (15) с учетом начальных условий (16) решалась численно методом Рунге-Кутты четвертого порядка с фиксированным шагом. Решения в виде профилей менисков показаны на рис. 3. Параметр  $x_0$  подбирался так, чтобы при  $\alpha = 0$  обеспечивалось совпадение результатов расчета с табличными данными из [9] на уровне четырех значащих цифр. Объем развернутого мениска, вычисленный по формуле (12), достаточно хорошо аппроксимируется формулой:

$$V = \frac{10^3}{c^{3/2}} \left( \frac{1.863\alpha^2 + 26.91\alpha + 39.25}{\alpha^3 + 122\alpha^2 + 647\alpha + 1314} \right). \quad (17)$$

При  $\alpha > 1$  уменьшение поверхностного натяжения жидкости  $\sigma^{(\infty)}$  всегда приводит к уменьшению размера мениска; при  $\alpha < 1$  объем имеет максимум, который обусловлен наличием поверхностного слоя. Характер этой зависимости аналогичен случаю висающей капли, но здесь отсутствует параметр  $\beta$ .

Наконец отметим, что величина  $\sqrt{2/c}$  имеет размерность длины и представляет собой классическую капиллярную постоянную Лапласа [9], определяющую линейный размер, при котором становятся существенными капиллярные явления.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С уменьшением размеров конденсированной фазы увеличивается доля поверхностных атомов, поэтому возрастает влияние межфазных границ раздела. Размерная зависимость поверхностного натяжения обусловлена длиной Толмена, т.е. фактически толщиной межфазного (переходного) слоя. Следовательно, с возрастанием температуры во многих случаях размерный эффект поверхностно-

го натяжения будет усиливаться за счет увеличения толщины межфазной области.

В настоящей работе впервые исследованы равновесные капиллярные профили с учетом размерной зависимости поверхностного натяжения, которая задается формулой (7). Получены системы нелинейных дифференциальных уравнений для описания свернутых и развернутых менисков, а также проведено их численное решение. Расчеты показали (рис. 1—3), что учет размерной зависимости поверхностного натяжения приводит к заметному изменению профилей менисков. Эта зависимость во всех случаях определяется безразмерным параметром  $\alpha$ , который связан с длиной Толмена. Следующим этапом в моделировании является модификация всех уравнений с учетом сил межатомного взаимодействия Ван-дер-Ваальса.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Финн Р. Равновесные капиллярные поверхности. Математическая теория. М.: Мир, 1989. 312 с.
2. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. 284 с.
3. Ермаков Г. В., Семенова Н. М. Зависимость поверхностного натяжения зародыша от радиуса кривизны поверхности раздела фаз в приближении постоянства толщины переходного слоя. / В сб.: Фазовые превращения и неравновесные процессы. Свердловск, 1980. С. 81—84.
4. Федоров В. Б., Малюкова Л. В. // ДАН. 1986. Т. 288. № 3. С. 673—678.
5. Jenkovozky L. L., Kampfer B., Sysoev V. M. Bubble free energy in a first-order phase transition. Kiev: UAS, Institute for Theoretical Physics, Preprint ITP-92-51E, 8 p.
6. Ермаков Г. В., Липнягов Е. В. Решение уравнения Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа с учетом зависимости длины Толмена от кривизны поверхности зародышевого пузырька. / В сб.: Метастабильные состояния и фазовые переходы. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. С. 100—110.
7. Рехвиашвили С. Ш., Куштыкова Е. В. // ЖТФ. 2011. Т. 81. № 1. С. 148—152.
8. Магомедов М. Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит., 2010. 544 с.
9. Русанов А. И., Прохоров В. А. Межфазная тензиометрия. СПб: Химия, 1994. 400 с.
10. Tolman R. C. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 3. P. 333—337.
11. Murai J., Marukawa T., Mima T., et al. // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 2723—2727.
12. Базаров И. А. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1983. 344 с.

*Сокуров Аслан Артурович* — аспирант НИИ ПМА  
КБНЦ РАН.

*Рехвиашвили Серго Шотович* — д.ф.-м.н., профес-  
сор кафедры материалов и компонентов твердотельной  
электроники, КБГУ; тел.: (967) 4226083, e-mail: rsergo@  
mail.ru

*Sokurov Aslan A.* — postgraduate student, Scientific  
Research Institute of Applied Mathematics and Automation  
of Kabardin-Balkar

*Rekhviashvili Sergo. Sh.* — Dr. Sci. (Phys.— Math.),  
Professor of the Department of Materials and Components  
of Solid-State Electronics, Scientific Research Institute of  
Applied Mathematics and Automation of Kabardin-Balkar;  
tel.: (967) 4226083, e-mail: rsergo@mail.ru